

Title	粉体の界面化学に関する研究( Abstract_要旨 )
Author(s)	宮田, 謙一
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1972-03-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213881">http://hdl.handle.net/2433/213881</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	宮 田 謙 一 みや た けん いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 504 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	粉体の界面化学に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 功 刀 雅 長 教 授 渡 辺 信 淳

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、粉体を分散体として使用している工業分野において、その使用目的に応じて活用される界面化学的な諸性質を物理的、化学的測定手段を用いてしらべ、その結果を解析して応用に当っての基礎となる資料を得ると共に、その研究方法について基礎的に検討した結果をまとめたもので、5編、20章からなっている。

第1編は緒論であり、上記研究の目的をのべ、本研究に用いた測定法の理論的基礎を明らかにしている。すなわち低温窒素吸着、水蒸気吸着、脱水曲線、X線回折、熱容量曲線、湿潤熱、電気泳動、電位差滴定等に対し説明している。

第2編は無定形微粉末シリカを対象としたものである。乾式法微粉末シリカと湿式法微粉末シリカについて種々の方法によって表面変性を行なった試料について水蒸気吸着等温線、脱水曲線およびエチルアルコールとの反応性を測定し、結果を総合してつぎに挙げる表面特性を明らかにしている。

(1) 湿式法微粉末シリカの表面はシラノール基で覆われ、その表面濃度は石英粉末について結晶学的に算出された値 ( $13 \mu \text{mol/m}^2$ ) にほぼ等しい。

(2) 乾式法微粉末シリカの表面シラノール濃度は上記理論値の約 $\frac{1}{2}$ で、表面シラノール基は2～3個ずつのグループを形成し、そのグループは表面に均一に分布している。

(3) 湿式法微粉末シリカには凝集構造を示すものがあり、その凝集粒子間空隙には窒素分子は吸着されないが、水分子は吸着される。

(4) 微粉末シリカの比表面積測定には、低温窒素ガス吸着からの評価のみでは危険で、表面細孔の有無および水蒸気吸着と合わせて総合的に評価する必要がある。

第3編では石英粉末—水系の界面化学を対象としている。粉碎法による石英粉末について、水蒸気吸着等温線、水に対する湿潤熱、表面無定形層の厚さ等の表面特性の粒度(比表面積)依存性について検討している。得られた結果を総括すると以下のようである。

- (1) 石英粉末の比表面積が増大するにつれ、結晶度および表面無定形層の平均厚さは減少する。
- (2) 石英粉末の水蒸気吸着特性は粒度依存性を示さず、その単分子層吸着量は粉碎条件に依存する固有の値を持つ。したがって吸着等温線から求められる水の吸着の自由エネルギーも粒度依存性を示さない。
- (3) 上記吸着の自由エネルギーと単分子層吸着量との間には直線関係が存在する。また吸着法によって吸着のエネルギーを求める場合には高相対圧領域における粒子間接触部への水蒸気の毛管凝結に対する補正が必要である。
- (4) 吸着熱は比表面積が増大するにつれて減少する。
- (5) 石英粉末—水系の表面熱力学的関数のうちで、粒度依存性を示すのは吸着のエントロピー項で、比表面積の増大とともに減少する。これは表面無定形層における原子配列の乱れが、比表面積の増大とともに著るしくなることに基因するものと推定される。

第4編は酸化チタンおよび酸化鉄粉末—水系の界面電気化学を研究したものである。すなわちこれらの系について、ゼータ電位、表面電荷密度および湿潤熱を pH の関数として測定し、これらの結果を総合することによって、金属酸化物—水系の界面電気二重層の形成機構および形成にともなうエネルギー変化についての知見が得られることを明らかにしている。得られた結果を総括すると以下のである。

- (1) 金属酸化物の荷電サイトは表面水酸基だけでなく、その表面には種々の解離特性を持つ不純物荷電サイトが存在する。したがって金属酸化物表面の電荷発生の機構を水酸基の解離平衡のみで論ずることはできない。
- (2) 金属酸化物の荷電零点は、その化学組成および結晶構造が同じ場合でもかなり異なっており、表面不純物の存在によって著しい影響を受ける。
- (3) 金属酸化物—水系の湿潤熱は一般に考えられているように界面エネルギーの変化のみに基因するものではない。すなわち、湿潤熱は界面エネルギーの変化に基因する項と界面電気二重層の形成にともなうエネルギー変化との和であると考えなければならない。さらに後者は水素イオンの吸着（または離脱）エネルギーと界面電気二重層形成のエネルギーとの和からなると考えられる。
- (4) 金属酸化物が負電荷を持ち、かつ湿潤液の pH が高い場合の湿潤熱を測定する際には、表面から離脱した水素イオンと溶液中の水酸化イオンとの反応に基づく中和熱に対する補正が必要である。

第5編では以上各編の研究を総括し結論としている。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は粉体を分散体として使用する場合に活用される界面化学的諸性質を物理的・化学的測定手段を用いて明らかにすると共にその研究方法自体にも検討を加えた結果をまとめたもので、無定形微粉末シリカおよび石英粉末—水系の界面化学ならびに金属酸化物—水系の界面電気化学の研究からなっている。得られた主な成果はつぎの通りである。

まず、無定形微粉末シリカの界面化学的研究を通じて、

- (1) 湿式製法によるものの表面には理論値に近い濃度でシラノール基が存在するが、乾式製法によるものでは理論値の約1/2となる。後者では、シラノール基が2～3個ずつからなるグループを形成して表面に

均一に分布している。

(2) 湿式微粉末シリカのうちには凝集構造が存在するものがあるため、比表面積測定に通常の低温窒素ガス吸着のみでは不十分で水蒸気吸着等を考え合わせなければならない。ことを明らかにし、複雑なシリカ表面の構造と性質とを明確に解析している。

つぎに石英粉末—水系の界面化学の研究を通じ、

(1) 石英粉末の比表面積増大とともに結晶度および表面無定形層の平均厚さが減少する。

(2) 石英粉末の水蒸気吸着特性は粒度依存性がなく、吸着の自由エネルギーと単分子層吸着量との間には直線関係がある。また吸着熱は比表面積増大とともに減少する。

(3) 吸着のエントロピーは比表面積の増大とともに減少する。ことを明らかにしている。そして以上の諸現象についても理論と実験結果とから考察し妥当な解釈がなされている。

最後に金属酸化物（酸化チタン，酸化鉄）—水系の界面電気化学の研究を通じ、

(1) 金属酸化物の荷電サイトは表面水酸基だけではなく、その表面に不純物荷電サイトが存在する。したがって荷電零点是不純物の影響を受ける。

(2) この系の湿潤熱は、従来考えられてきたものとは異なり、界面エネルギーの変化と界面電気二重層の形成にともなうエネルギー変化との和で表わされる。さらに後者は水素イオンの吸脱着にともなうエネルギーと界面電気二重層形成のエネルギーの和からなる。ことを明らかにし、ゾル系の現象に有意義な知見を与えている。

これを要するに本論文は、粉体の界面化学的研究により、粉体を分散体として使用する上の基礎的物性を明らかにし、その研究方法に対しても新しい知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。